

PAT-NO: JP401166911A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 01166911 A  
TITLE: SYNTHETIC RESIN MOLDING DIE  
PUBN-DATE: June 30, 1989

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TANAKA, JUNJI	
KATO, MASAOKI	
KUMAGAI, TAKAYOSHI	

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SUMITOMO BAKELITE CO LTDN/A	

APPL-NO: JP62325510  
APPL-DATE: December 24, 1987

INT-CL (IPC): B29C033/38 , B29C033/58 , C23C014/06 , C23C014/34

US-CL-CURRENT: 204/192.15, 264/219

## ABSTRACT:

PURPOSE: To facilitate the releasing of a synthetic resin molded item from a molding die and obtain the synthetic resin molded item, which is excellent in mirror-smoothness without clouding or the like by a method wherein a fluorine-containing metallic film is formed on the molding surface of the molding die by sputtering in fluorine-containing gas atmosphere.

CONSTITUTION: A fluorine-containing metallic film is formed on the molding surface of a molding die by sputtering in the atmosphere of fluorine-containing gas such as fluorine gas, carbon tetrafluoride, tetrafluoroethylene and the like. In case of the surface of glass, which is normally used as mold material, since etching or cleaning by the order of several  $\text{\AA}$ ; ~ several ten  $\text{\AA}$ ; is developed by means of ionized fluorine, the improvement of the adhesion of the film to the mold material results. Further, the deficiency of fluorine, which occurs during the formation of the film is replenished. Or, since fluorine-containing polymerized film is present in the film, low stress composite is produced, resulting in allowing to form fluorine-containing metal excellent in releasability.

COPYRIGHT: (C) 1989, JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-166911

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)6月30日

B 29 C 33/38  
33/58  
C 23 C 14/06  
14/34

8415-4F  
8415-4F  
8722-4K  
8520-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 合成樹脂成形用型

⑯ 特 願 昭62-325510

⑰ 出 願 昭62(1987)12月24日

⑱ 発 明 者 田 中 順 二 東京都港区三田3丁目11番36号 住友ベークライト株式会社内  
⑱ 発 明 者 加 藤 正 明 東京都港区三田3丁目11番36号 住友ベークライト株式会社内  
⑱ 発 明 者 熊 谷 孝 善 東京都港区三田3丁目11番36号 住友ベークライト株式会社内  
⑲ 出 願 人 住友ベークライト株式会社 東京都港区三田3丁目11番36号

明 細 書

1. 発明の名称

合成樹脂成形用型

2. 特許請求の範囲

成形用型の型面に、フッ素含有ガスを含む雰囲気中でスパッタリング法によるフッ素含有金属の薄膜を形成させたことを特徴とする合成樹脂成形用型。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、樹脂成形品との離形性が優れ、しかも鏡面性の良い樹脂成形品を得ることができる合成樹脂成形用型に関するものである。

(従来技術)

合成樹脂の成形において、成形品を型から取り出す場合、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂等のように強い接着性を有

するものは型からの離型性が悪い。このような場合、成形用型に離型剤を塗布する方法が一般的であるが、成形品に離型剤によるくもりが発生したり、十分な鏡面が得られないことが多い。

そこで、特に合成樹脂よりなる光学部品を成形する場合には、ガラス等の優れた鏡面性を有する型を用い、この型のもつ鏡面性を成形品に転写させることが考えられた。しかしながら、例えばエポキシ樹脂成形品とガラス型の組合せ場合には両者の密着力が強いので、エポキシ樹脂硬化後その成形品はガラス型から容易に離型しない。また、エポキシ樹脂の成形収縮による応力のため、ガラス型の方に割れが発生することが多い。かかる合成樹脂成形品と成形用型との離型を良くするため、前記のように型に離型剤を塗布する方法があるが、この方法では離型剤が成形品に転写されることにより成形品にくもりが発生するので、光学部品としては到底満足しうるものは得られない。

成形用型の型面の離型性を良くする目的のために、

弗化マグネシウム ( $MgF_2$ )、弗化カルシウム ( $CaF_2$ )、弗化バリウム ( $BaF_2$ ) 等のフッ素含有金属の薄膜を型面に形成させると効果のあることが、最近知られるようになった。しかしながら、キャリアガスとして、一般的な Ar ガスを用いて形成させた上記の薄膜は、耐久性の点から 70~220 回程度が限度であった。この原因としては、ガラス等の型との密着力や離型性に大きく寄与するフッ素の欠乏、更には膜の応力からくるクラック等が要因として考えられ、薄膜の形成方法や特性の改善が望まれていた。

#### (発明の目的)

本発明はかかる欠点を改良すべく鋭意検討してなされたもので、合成樹脂成形品と型との離型を容易にし、かつ型のもつ鏡面性を成形品に転写できる離型膜を型に形成することにより、くもり等のない優れた鏡面性を有する合成樹脂成形品を得ることを第1の目的とし、更には、離型膜の形成方法を改善し、離型膜の耐久性を向上させることを第2の目的としたものである。

成膜中にわずかに欠乏するフッ素を補い、あるいは膜中にフッ素含有の重合膜を含むため低応力の複合物が生成して、離型性の優れたフッ素含有金属が形成できるものである。

ここで混入させるフッ素含有ガスとしては Ar 量に対して 1~20% が好ましい。この理由としては、1% 以下では型表面のエッチングやクリーニング効果、更には欠乏フッ素を補う効果が少ないためである。また、20% 以上の場合、成膜速度が遅くなり、生産上大きな問題となる。

かかる薄膜の厚さは、成形品の材質、用途により異なるが、一般的には 500~3000 Å、好ましくは 1000~1500 Å とするのが適当である。500 Å 以下では可使回数が少なく、3000 Å 以上で薄膜の内部応力によりクラックが発生しやすいためである。

本発明において、合成樹脂の成形方法は圧縮成形、移送成形、射出成形、注型成形等いかなる方法でも良い。成形に供される合成樹脂も特に制限されるものではないが、型に使用される材料と密

#### (発明の構成)

本発明は、成形用型の型面に、フッ素含有ガスを含む雰囲気中でスパッタリング法によりフッ素含有金属の薄膜を形成させたことを特徴とする合成樹脂成形用型である。

本発明におけるフッ素含有ガスとしては、フッ素ガス ( $F_2$ )、4 弗化炭素 ( $CF_4$ )、テトラフルオロエチレン ( $C_2F_4$ )、ヘキサフルオロプロピレン ( $C_3F_6$ ) 等が使用でき、また、フッ素含有金属としては、弗化マグネシウム ( $MgF_2$ )、弗化カルシウム ( $CaF_2$ )、弗化バリウム ( $BaF_2$ ) 等が使用可能であるが、これらに限定されるものではない。

本発明では、スパッタリング法によってフッ素含有金属の薄膜を形成させる際にキャリアガスとして Ar だけでなくフッ素含有ガスを混入させるが、一般的な型材として用いられるガラス表面の場合には、イオン化したフッ素により数 Å~数 10 Å のオーダーでエッチングやクリーニング出来るため、大巾な密着力の向上が計られ、またこの他、

着性の大きいエポキシ樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、紫外線硬化樹脂等を使用する場合に本発明は効果的で、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等により光学部品を成形する場合において特に有効である。

更に、本発明は特に離型性に問題のある、直径と厚みの比が大きい (例えば 100 倍以上) 成形品を得るための成形用型の離型膜として好適である。

次に、実施例により本発明を具体的に説明する。  
実施例 1

鏡面を有するガラス板にスパッタリング法により厚さ 2000 Å の  $CaF_2$  膜を形成した。スパッタリング条件は、基板温度は 120℃、フッ素ガス圧  $3 \times 10^{-5}$  Torr とし、更に Ar を導入して  $3 \times 10^{-3}$  Torr にした。膜形成速度は 250 Å/分で行なった。

次に、以下の配合のエポキシ樹脂及び硬化剤から成る組成物を調製した。

## 配合組成物A

ビスフェノールA型エポキシ樹脂	100	重量部
メチルヘキサヒドロフタル酸無水物	90	"
2,6-ジターシャリーブチル-1-ヒドロキシ トルエン	1.0	"
2-エチル-4-メチルイミダゾール	0.15	"

## 配合組成物B

脂環式エポキシ樹脂	100	重量部
メチルヘキサヒドロフタル酸無水物	125	"
2,6-ジターシャリーブチル-1-ヒドロキシ トルエン	1.0	"
2-エチル-4-メチルイミダゾール	2.5	"

の繰返しで良好な離型性を有していた。

## 比較例1

フッ素含有ガスの混入をしないArのみの $3 \times 10^{-3}$ Torrの雰囲気中で、スパッタリングにより厚さ2000Åの $\text{CaF}_2$ 薄膜を形成した注型用型を作製して、実施例1と同様に酸無水物硬化剤系透明エポキシ樹脂を注型した結果、およそ80回までの離型は可能であったが、これ以上の注型では離型効果がなくなり離型が困難であった。

## 比較例2

ステアリン酸を塗布したガラス型板により注型用型を作製して、実施例1と同様に酸無水物硬化剤系透明エポキシ樹脂を注型した結果、くもりの転写が認められ、また2回目の注型では離型効果がなくなり離型が困難であった。

## 比較例3

実施例1に示した $\text{CaF}_2$ の薄膜を形成していないガラス板により注型用型を作り、これに実施例と同じ透明エポキシ樹脂を注型し硬化させた。注形品は離型が困難で無理に離型しようとしたた

上記の配合組成物のAとBの比が1対1になるように混合し注型用樹脂組成物とする。

$\text{CaF}_2$ 薄膜を形成したガラス型板により注型成形用型を作製し、上記の酸無水物硬化剤系透明エポキシ樹脂を注型し加熱硬化させた。注型品はガラスを破損することなく容易に離型し、 $\text{CaF}_2$ と接した面はガラスの鏡面が正確に転写され、くもり等の欠陥は全くなかった。また、フッ素ガス混入した雰囲気中でスパッタリングした $\text{CaF}_2$ 離型膜はガラスとの密着性が強く、その使用回数は300回以上の繰返しで良好な離型性を有していた。実施例2

鏡面を有するガラス板にスパッタリング法により厚さ1500Åの $\text{CaF}_2$ を形成した。スパッタリング条件は、基板温度は100℃、テトラフルオロエチレンのガス圧 $6 \times 10^{-5}$ Torrとし、更にArを導入して $3 \times 10^{-3}$ Torrにした。膜形成速度は3000Å/分で行った。

次に実施例1と同様にして酸無水物硬化剤系透明エポキシ樹脂を注入型した結果、350回以上

めガラスが破損してしまった。

## (発明の効果)

以上のように本発明においてはフッ素含有ガス雰囲気中でスパッタリング法によりフッ素含有金属の薄膜が形成された成形用型を用いて合成樹脂を注型成形すれば合成樹脂成形品は型から容易に離型することができ、しかも優れた鏡面を有しているものが得られる。また、離型膜の耐久性も優れており、特に合成樹脂製光記憶媒体用基板のように成形品表面の鏡面が重要な光学部品では、本発明の合成樹脂成形型を使用することによる効果はきわめて大きい。

特許出願人

住友バークライト株式会社